СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.3-19'654'46'73'11

ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ La_{3} , $Mg_{x}Co_{9}$ (x = 1.2, 1.5, 2)

© 2020 г. В. Б. Сон^{а,} *, Б. П. Тарасов^а

^аИнститут проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия *e-mail: son@icp.ac.ru Поступила в редакцию 15.04.2019 г. После доработки 31.07.2019 г. Принята к публикации 27.09.2019 г.

Магнийсодержащие интерметаллические соединения типа AB₃ нередко обладают повышенной, по сравнению с соединениями типа AB₅, водородсорбционной емкостью и являются перспективными материалами для металлогидридных аккумуляторов и компрессоров водорода, а также для никельметаллогидридных перезаряжаемых источников тока. Для определения влияния замены лантана на магний в интерметаллиде LaCo₃ с целью возможного повышения водородсорбционных свойств получены и изучены интерметаллические соединения La_{3 – x}Mg_xCo₉ (x = 1.2, 1.5, 2). Исследованы водородсорбционные свойства сплавов при температурах 303-343 К и давлениях 0.1-25 атм, показано образование двух гидридных фаз. Установлено, что максимальная емкость по водороду составляет 0.62 ± 0.08 мас. % для La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉, 0.30 ± 0.03 мас. % для La_{1.5}Mg_{1.5}Co₉ и 0.75 ± 0.09 мас. % для LaMg₂Co₉ и 16.5% для LaMg₂Co₉. Построены кривые поглощения водорода интерметаллидами и проведен сравнительный анализ полученных данных.

Ключевые слова: водород, интерметаллическое соединение, сплав, гидрид, гидрирование, сорбция **DOI:** 10.31857/S0044457X20020191

введение

Для компактного и безопасного хранения и компримирования водорода часто применяется металлогидридный способ, основанный на обратимом гидрировании интерметаллических соединений, особенно типов AB_5 , AB_3 и AB_2 [1–4]. Соединения этих типов используются и в никельметаллогидридных аккумуляторах [5–7]. Наибольший интерес вызывают интерметаллиды типа AB_3 , так как их удельная емкость на 25% больше, чем у соединений типа AB_5 [8–11]. Гидридные фазы соединений редкоземельных металлов (A) с металлами триады железа (B) типа AB_3 , по данным различных авторов, могут содержать больше водорода, чем гидриды на основе сплавов типа AB_5 [1, 12–15].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Типичный представитель интерметаллидов типа $AB_3 - LaNi_3 - o$ бразует гидридную фазу $LaNi_3H_5$ с содержанием водорода 1.8 мас. %, в то время как в гидриде $LaNi_5H_{6.6} - 1.5$ мас. % водорода [12, 14]. Большой интерес представляет замена в интерметаллических соединениях типа

АВ₃ тяжелого и дорогого лантана на легкий и дешевый магний [16–18], так как он и его сплавы могут обратимо поглошать большое количество водорода [19, 20]. Известно, что структура интерметаллида LaNi₃ состоит из чередующихся слоев LaNi₂ и LaNi₅, а во фрагментах LaNi₂ возможна замена лантана на магний [16-18, 21]. Оказалось, что магнийсодержащие интерметаллиды типа АВ₃ обладают повышенной водородсорбционной емкостью и являются перспективными материалами для металлогидридного хранения водорода и для никель-металлогидридных перезаряжаемых источников тока [18, 22-27]. В работе [28] показано, что при выплавке магнийсодержащих соединений происходит испарение части магния, вследствие чего состав образующихся сплавов не соответствует ожидаемому, а количество и состав примесных фаз могут отличаться в зависимости от условий плавки. Поэтому при получении магнийсодержащих интерметаллидов и сплавов проводят последующий гомогенизационный отжиг.

Интересно было изучить влияние замены La на Mg в интерметаллиде LaCo₃ на его водородсорбционные свойства. В литературе отсутствуют данные об интерметаллидах с такой полной заме-

ной, но показано, что это возможно в интерметаллидах типа АВ₃ с небольшим содержанием кобальта [26, 27]. Поэтому можно ожидать, что, как и в случае с никельсодержащими интерметаллидами [16–18, 21, 22], введение в их состав магния улучшит водородсорбционные характеристики. Замена лантана на магний существенно уменьшает молярную массу сплава, а это, в свою очередь, увеличивает водородоемкость. В работах [16-18, 21] показано, что в случае с никельсодержащими интерметаллидами заменить лантан на магний в слоях АВ₅ методом плавки не удается. Это связано, скорее всего, с тем, что интерметаллид MgNi₅ не существует. Поскольку замена лантана на магний происходит только в слоях АВ₂, а структура АВ₃ состоит из чередующихся слоев АВ₅ и АВ₂ в соотношении 1 : 2, составом с максимальной заменой лантана на магний будет LaMg₂Co₉, и еще необходимо синтезировать составы с меньшим содержанием магния, чтобы исследовать водородсорбционные свойства соединений этого ряда во всем диапазоне концентраций магния. Поэтому цель настоящей работы – получение и изучение водородсорбционных свойств интерметаллических соединений La_{3-x}Mg_xCo₉ (x = 1.2, 1.5, 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были интерметаллические соединения $La_{1.8}Mg_{1.2}Co_9$, $La_{1.5}Mg_{1.5}Co_9$ и $LaMg_2Co_9$.

Фазовый состав сплавов и их гидридов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН 1М (Си K_{α} -излучение) с последующей обработкой дифрактограмм с помощью специальной программы PowderCell, как и в работе [18]. Поскольку гидриды изучаемых интерметаллических соединений неустойчивы на воздухе, проводили их пассивацию монооксидом углерода [12, 17]. Для этого автоклав с образцом гидрида погружали в жидкий азот и сбрасывали избыточное давление водорода. Затем к системе подключали баллон с монооксидом углерода и оставляли на сутки под давлением, после чего извлекали образец гидрида из автоклава в сухом аргоновом боксе.

Исходные сплавы исследовали на оборудовании Аналитических центров коллективного пользования Института проблем химической физики РАН и Научного центра Российской академии наук в Черноголовке. Элементный состав интерметаллидов контролировали химическим анализом. Содержание La находили гравиметрически — селективным осаждением гидроксида редкоземельного металла аммиаком из раствора образца сплава в кислоте. Содержание магния и кобальта измеряли с использованием атомно-адсорбционной спектроскопии паров в ацетилен-воздушном пламени при $\lambda = 285.2$ нм (Mg) и 240.7 нм (Co). Содержание водорода в гидридных фазах после снятия изотерм сорбция—десорбция определяли методом сжигания образца в токе кислорода с последующим поглощением образовавшейся воды безводным перхлоратом магния. Для этого навеску исследуемого образца в кварцевом стаканчике помещали в кварцевую трубку, которая в токе кислорода нагревалась до 1273 К. Образующаяся при этом вода улавливалась перхлоратом магния в поглотительной трубке. Содержание водорода вычисляли по формуле:

$$\%H = km_1/m_2 \times 100\%,$$
 (1)

где m_1 — привес поглотительной трубки, мг; m_2 — масса навески гидрида, мг; k — содержание водорода в воде (0.1119).

Синтез интерметаллических соединений типа АВ₃ из элементов обычно затрудняется тем, что сложно контролировать содержание магния в полученном сплаве, так как при аргоновой плавке температура составляет ~3000 К. Поэтому было предложено использовать прекурсор, который уже содержал магний и был достаточно хорошо изучен в литературе, - интерметаллическое соединение LaMg₃. Этот сплав получали сплавлением чистых металлов La (98%) и Mg (99.9%) в муфельной печи при температуре 1473 К. Затем к полученному прекурсору добавляли рассчитанные количества кобальта (99.7%) и лантана (98%) и полученную смесь подвергали электродуговой плавке в атмосфере аргона. Выплавленные сплавы измельчали в планетарно-шаровой мельнице в атмосфере водорода (250 оборотов, 1 ч, $m_{\text{шаров}}/m_{\text{образца}} =$ $= 10/1, P_{\rm H_2} = 30$ атм). Помол в водородной среде был использован нами ранее в случае с интерметаллидом Y2MgNi9, что способствовало активации сплава, поэтому и в данной работе была выбрана та же газовая среда. Полученный порошок прессовали в таблетки (10 атм), которые затем помещали в кварцевую ампулу. Таблетки отжигали согласно температурному профилю (рис. 1) с последующей закалкой в холодной воде для увеличения доли основной фазы АВ₃ и равномерного распределения магния в образцах. Такой режим отжига интерметаллических соединений уже использовался для термической обработки никельсодержащих сплавов типа АВ₃ [17, 18, 24]. Было показано, что именно отжиг при температуре 1173 К дает наименьшее количество примесей.

Водородсорбционные свойства сплавов изучали с помощью установки, схема которой представлена на рис. 2.

Перед началом измерений все образцы 40 мин активировали в вакууме при 673 К. Затем выполняли один цикл полной абсорбции—десорбции, после которого проводили измерения. Изотермы



Рис. 1. Температурный профиль отжига образцов $La_{3-x}Mg_xCo_9$ (x = 1.2, 1.5, 2).

давление водорода—содержание водорода в гидриде в системе интерметаллид—водород были построены в интервале давлений 0.1-25 атм при температурах 303, 313, 323, 333 и 343 К. Следует отметить, что примесная фаза LaCo₅ при данных условиях не образует гидрид [29]. Интервал температур 303—343 К был выбран в связи с возможностью поддерживать температуру в автоклаве с помощью водного термостата и сравнивать в дальнейшем построенные изотермы с изотермами для других систем.

Для расчета количества поглощенного или выделившегося водорода применяли уравнение идеального газа, так как в данной работе использовали относительно невысокие температуры и давления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый и элементный состав исследуемых сплавов

Химический анализ полученного нами прекурсора показал, что он содержит 66.9 ± 3.0 мас. % La и 32.3 ± 0.7 мас. % Mg. Соотношение La и Mg соответствует брутто-формуле LaMg_{2.6 ± 0.2}. По данным РФА, кроме основной (целевой) фазы со структурным типом CeMg₃ в выплавленном спла-



Рис. 2. Схема установки для гидрирования образцов: 1 – запорный вентиль; 2–8 – регулирующие вентили; 9 – датчик давления до 25 атм; 10 – датчик давления до 1 атм; 11 – пробоотборник 50 мл; 12 – пробоотборник 300 мл; 13 – аккумулятор водорода; 14 – форвакуумный насос; 15 – автоклав; 16 – сброс давления; 17, 18 – термопары, 19 – огнепреградитель, пунктирный контур – термостат.

ве присутствует ~10% примеси состава $LaMg_2$ со структурным типом $LaMg_2.$

Результаты анализа на содержание компонентов в интерметаллических соединениях $La_{3-x}Mg_xCo_9$ (x = 1.2, 1.5, 2) представлены в табл. 1. Поскольку из литературы [28] известно, что при выплавке магнийсодержащих соединений трудно добиться теоретически ожидаемого состава из-за испарения части магния, для удобства сравнения рассчитаны брутто-формулы $La_{1.71}Mg_{1.29}Co_9$, $La_{1.51}Mg_{1.49}Co_9$ и $La_{1.17}Mg_{1.83}Co_9$. Разница между ожидаемым и рассчитанным составом, как оказалось, связана с наличием примесной фазы $LaCo_5$.

По данным РФА, отожженные сплавы на 80% состоят из основной (целевой) фазы со структурным типом PuNi₃ (рис. 3). Все сплавы в качестве примеси содержали ~20% LaCo₅. Согласно расчетам параметров элементарных ячеек сплавов, объем и параметры элементарной ячейки уменьшаются при добавлении магния к исходному сплаву La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉ (табл. 2). Это, скорее всего, связано с тем, что атомный радиус магния (1.72 Å) практически вдвое меньше атомного радиуса

Таблица 1. Результаты химического анализа образцов La_{3 – x}Mg_xCo₉ (x = 1.2, 1.5, 2)

Образец	Содержание (теор.), мас. %			
	La	Mg	Со	
La _{1.8} Mg _{1.2} Co ₉	29.7 ± 2.4 (30.9)	3.9 ± 0.5 (3.6)	65.7 ± 3.7 (65.5)	
$La_{1.5}Mg_{1.5}Co_9$	26.7 ± 3.6 (26.9)	4.7 ± 0.5 (4.7)	68.3 ± 5.6 (68.4)	
LaMg ₂ Co ₉	21.7 ± 2.9 (19.4)	6.0 ± 0.4 (6.8)	72.1 ± 4.1 (73.9)	

90

Рис. 3. Дифрактограмма образца La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉, звездочкой обозначена примесная фаза.

20, град

50

60

70

80

лантана (2.74 Å). Исходя из анализа литературных данных о невозможности замены части La на Mg в структурном типе $CaCu_5$ [16–18, 21] и при полном соответствии параметров элементарной ячейки примесной фазы LaCo₅ известным в литературе для фазы LaCo₅, можно полагать, что Mg практически не растворяется в примесной фазе.

Водородсорбционные свойства исследуемых сплавов

Для образцов La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉ и LaMg₂Co₉ были построены изотермы абсорбции–десорбции водорода при температурах 303, 313, 323, 333 и 343 К (рис. 4). На всех изотермах наблюдаются два плато. Максимальное содержание водорода в гидридах при температуре 303 К составило 0.62 \pm 0.08 мас. % для La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉ и 0.75 \pm 0.09 мас. % для LaMg₂Co₉, что отвечает брутто-формулам La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉H_{5.3} и LaMg₂Co₉H_{6.1}. Образец La_{1.5}Mg_{1.5}Co₉ поглотил около 0.3 мас. % водорода при 30 атм в интервале температур 303–343 К, поэтому для данного интерметаллида изотермы не построены.

Химический анализ на содержание водорода показал, что гидриды сплавов содержат 0.60 \pm \pm 0.05 (La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉), 0.28 \pm 0.06 (La_{1.5}Mg_{1.5}Co₉) и 0.72 \pm 0.05 (LaMg₂Co₉) мас. % водорода.

Для сравнительного анализа на рис. 5 приведены изотермы десорбции, построенные для систем

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек интерметаллидов $La_{1.8}Mg_{1.2}Co_9$, $La_{1.5}Mg_{1.5}Co_9$ и $LaMg_2Co_9$

Образец	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
La _{1.8} Mg _{1.2} Co ₉	4.982 ± 0.004	24.173 ± 0.014
La _{1.5} Mg _{1.5} Co ₉	4.954 ± 0.009	24.023 ± 0.011
LaMg ₂ Co ₉	4.943 ± 0.006	23.932 ± 0.016



Рис. 4. Изотермы сорбции-десорбции для систем $La_{1,8}Mg_{1,2}Co_9-H_2$ (а) и $LaMg_2Co_9-H_2$ (б).

LaMg₂Co₉–H₂ и La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉–H₂ при одной и той же температуре (303 K). Из полученных кривых четко прослеживается влияние содержания магния в образцах на их водородсорбирующие свойства: увеличение количества магния в интерметаллиде практически не меняет равновесное давление, но максимальная водородоемкость при этом увеличивается.

По уравнению Вант-Гоффа построены зависимости давления от обратной температуры для систем $La_{1.8}Mg_{1.2}Co_9-H_2$ (рис. 6а) и $LaMg_2Co_9-H_2$ (рис. 6б). По этим графикам рассчитаны значения энтальпии и энтропии при дегидрировании (табл. 3).

Можно заметить, что практически отсутствуют корреляции между параметрами элементарной ячейки исходного соединения, равновесным давлением гидридообразования и энтальпией реакции. Аналогичную картину мы наблюдали и в

1

20

30

40



Рис. 5. Изотермы десорбции при температуре 303 К в системах $LaMg_2Co_9-H_2(1)$ и $La_{1.8}Mg_{1.2}Co_9-H_2(2)$.

случае никельсодержащих сплавов [17, 18]. Возможно, это обусловлено наличием примесей, но пока это предположение нуждается в дополнительном изучении.

По данным РФА, гидриды состоят на 80% из основной (целевой) фазы со структурным типом PuNi₃ (рис. 7). Анализ рассчитанных параметров элементарных ячеек гидридов La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉H_{5.3} и LaMg₂Co₉H_{6.1}, приведенных в табл. 4, показал, что в случае образца La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉ объем ячейки при гидрировании увеличивается на 13.8%, а для LaMg₂Co₉ – на 16.5%.

Поскольку и в исходном сплаве, и в их гидридах присутствует примесная фаза $LaCo_5$, можно сделать вывод о том, что она не гидрируется при используемых температурах и давлениях, хотя не исключено ее каталитическое влияние на кинетику гидрирования сплавов.

Получены кривые поглощения водорода интерметаллидами в интервале температур 303–343 К (рис. 8). Установлено, что наименьшая скорость поглощения водорода сплавами $La_{1.8}Mg_{1.2}Co_9$ и $LaMg_2Co_9$ наблюдается при 343 К, а наибольшая – при 333 К ($La_{1.8}Mg_{1.2}Co_9$) и 313 К ($LaMg_2Co_9$). Для снятия кривых в автоклав подавалось давление водорода намного выше равновесного (22 атм). Показания давления фиксировались датчиком с

Таблица 3. Изменение энтальпии и энтропии при дегидрировании образцов $La_{3-x}Mg_xCo_9H_{5.3-6.1}$

Гидрид	ΔH , кДж/моль H_2	ΔS , Дж/К моль H_2
La _{1.8} Mg _{1.2} Co ₉ H _{5.3}	33.2 ± 1.4	118 ± 2
$LaMg_2Co_9H_{6.1}$	35.1 ± 1.3	111 ± 2



Рис. 6. Зависимости давления от обратной температуры для систем $La_{1.8}Mg_{1.2}Co_9-H_2$ (а) и $LaMg_2Co_9-H_2$ (б).

интервалом 0.2 с, а затем пересчитывались для степени превращения. На графиках прослеживается сложная зависимость скорости гидрирования от температуры, возможно, она обусловлена наличием примесей.

В табл. 5 приведено время гидрирования интерметаллидов, затрачиваемое для достижения определенной степени превращения. Следует отметить, что увеличение температуры влияет на скорость поглощения водорода сплавом LaMg₂Co₉ больше, чем сплавом La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉. Видно также, что замена никеля на кобальт значительно умень-

Таблица 4. Параметры элементарной ячейки $La_{3-x}Mg_xNi_9H_y$

Образец	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å		
La _{1.8} Mg _{1.2} Co ₉ H _{5.3}	5.301 ± 0.009	24.88 ± 0.03		
$LaMg_2Co_9H_{6.1}$	5.190 ± 0.005	24.08 ± 0.04		

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 65 № 2 2020



Рис. 7. Дифрактограмма образца La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉H_{5.3}, звездочкой обозначена примесная фаза.

шает максимальную водородоемкость, однако скорость гидрирования увеличивается почти в 1.5 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы интерметаллические соединения $La_{3-x}Mg_xCo_9$ (x = 1.2, 1.5, 2) с примесью фазы LaCo₅. Установлено, что при их взаимодействии с водородом образуются две гидридные фазы, при этом примесная фаза LaCo₅ не гидридрируется. Показано, что замена лантана на магний в интерметаллидах LaCo₃ уменьшает водородоемкость, но существенно увеличивает скорость гидрирования. Рассчитаны изменения энтропии и энтальпии десорбции в системах La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉-H₂ и LaMg₂Co₉-H₂. Установлено, что при гидрировании сплавов объем элементарных ячеек увеличивается на 13.8% в случае La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉ и на 16.5% для интерметаллида LaMg₂Co₉.



Рис. 8. Кривые поглощения водорода сплавами $La_{1,8}Mg_{1,2}Co_9$ (а) и $LaMg_2Co_9$ (б).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (соглашение № 05.574.21.0209, идентификатор RFMEFI57418X0209).

туре 505 К						
Степень превращения	La _{1.8} Mg _{1.2} Co ₉ -H ₂		LaMg ₂ Co ₉ -H ₂		La ₂ MgNi ₉ -H ₂ [18]	
	τ, c	содержание Н ₂ , мас. %	τ, c	содержание Н ₂ , мас. %	τ, c	содержание H ₂ , мас. %
0.3	2.6	0.19	2.2	0.23	6	0.5
0.5	3.8	0.31	3.9	0.38	12	0.8
0.8	9	0.48	12	0.60	41	1.2

Таблица 5. Время взаимодействия (τ) в системах La_{1.8}Mg_{1.2}Co₉-H₂, LaMg₂Co₉-H₂ и La₂MgNi₉-H₂ при температуре 303 К

том 65

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Tarasov B.P., Lototskii M.V., Yartys' V.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. № 4. Р. 694. [*Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А.* // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 6. С. 34.] https://doi.org/10.1016/i.iihvdene.2014.12.093
- Tarasov B.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 1. P. 1196.
 - https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.002
- 3. *Tarasov B.P., Bocharnikov M.S., Yanenko Y.B. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 9. P. 4415. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.086
- Yan H., Xiong W., Wang L. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 2257. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.049
- Hubkowska K., Soszko M., Krajewski M. et al. // Electrochem. Commun. 2019. V. 100. P. 100. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.02.007
- Lodziana Z., Debski A., Cios G. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 1760. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.10
- 7. *Tai S., Jie H., De M. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 17318.
- https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.086
 8. Wei T.Y., Lim K.L., Tseng Y.S. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 79. P. 1122.
- https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.132 9. *Liu J., Zheng Z., Cheng H. et al.* // J. Alloys Compd.
- 2018. V. 731. P. 172. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.042
- Dymek M., Nowak M., Jurczyk M. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 780. P. 697. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.196
- Zhang Y., Li Y., Shang H. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 1643. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.112
- 12. *Бурнашева В.В., Тарасов Б.П., Семененко К.Н.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 12. С. 3039.
- Ben Belgacem Y., Khaldi C., Lamloumi J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 12797. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.143
- Liu W., Webb C.J., Gray E.MacA. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 3485. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.054
- Xin G., Yuan H., Yang K. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 21261. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.259

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Yartys V., Denys R. // J. Alloys Compd. 2015. V. 645. P. 412. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.091
- 17. Сон В.Б., Шимкус Ю.Я., Тарасов Б.П. и др. // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология". 2015. № 21. С. 100. https://doi.org/10.15518/isjaee.2015.21.011
- Son V.B., Volodin A.A., Tarasov B.P. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 8. Р. 1971. [Сон В.Б., Володин А.А., Тарасов Б.П. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 1971.] https://doi.org/10.1007/s11172-016-1538-1
- 19. Fokin V.N., Fursikov P.V., Fokina E.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. Р. 1081. [Фокин В.Н., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 909. https://doi.org/10.1134/S0036023619090122
- Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. Р. 1605. [Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1589.] https://doi.org/10.1134/S0036023618120082
- Hassen J., Luc A., Walid D. et al. // J. Solid State Chem. 2018. V. 260. P. 73. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.01.015
- 22. Zhang L., Wang J., Du W. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 653. P. 498. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.049
- Ouyang L., Huang J., Wang H. et al. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 200. P. 164. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.002
- Volodin A.A., Denys R.V., Tsirlina G.A. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 645. P. 288. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.201
- 25. Volodin A.A., Wan ChuBin, Denys R.V. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 9954. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.089
- 26. Lan Z., Li J., Wei B. et al. // J. Rare Earths. 2016. V. 34. № 4. P. 401. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60040-6
- 27. *Cai X., Wei F., Xu X. et al.* // J. Rare Earths. 2016. V. 34. № 12. P. 1235. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60159-X
- Zhang L., Han S., Li Y., Liu J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 10431. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.129
- 29. Kohta A., Yoshiaki I., Masuo O. // J. Alloys Compd. 2005. V. 389. P. 215. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.081

2020

Nº 2